

УДК 666.151

И. М. Терещенко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
А. П. Кравчук, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);
В. В. Шут, студент (БГТУ)

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЛИСТОВЫХ СТЕКОЛ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ Al_2O_3

В настоящей работе представлены результаты исследований по разработке составов листовых стекол с пониженным содержанием Al_2O_3 . Изученные основные показатели кристаллизационных, физико-химических свойств, данные, полученные при расчете температурной зависимости по методу М. В. Охотина и технологических индексов, предложенных фирмой Emhart, позволили аргументировано осуществить выбор составов опытных стекол для получения флоат-стекла.

In this work we present results of research on the development of new formulations of sheets of glass with low Al_2O_3 . Study of the main indicators of the crystallization and properties, the data obtained in the calculation of the temperature dependence of the method M. Okhotin and technological indices proposed by "Emhart" provided arguments for selection of experimental glasses for float sheet glass.

Введение. В настоящее время термически полированное листовое стекло производится в Республике Беларусь на единственном предприятии – ОАО «Гомельстекло». На современной линии, введенной в эксплуатацию в мае 2010 г., достигнуты плановые показатели работы при производительности около 25 млн. м²/год, освоен выпуск листового стекла номиналом 2–12 мм при марочности продукции – не менее 70% марки М1.

В Республике Беларусь ежегодно потребляется 14–15 млн. м²/год листового стекла и объемом экспорта листового стекла составляет примерно 10–11 млн. м²/год, причем основными потребителями являются страны ближнего зарубежья (Россия, Украина, Прибалтика), испытывающие дефицит качественного листового стекла.

В 2013 г. на ОАО «Гомельстекло» планируется ввести в действие вторую флоат-линию, аналогичную по конструкции первой, мощностью около 780 т/сут по стекломассе. Данная продукция предназначена только для внешнего рынка, где сложилась благоприятная для ОАО «Гомельстекло» конъюнктура.

В связи с увеличением производственной мощности предприятия в 2 раза таким же образом в сравнении с нынешней ситуацией возрастет его потребность в сырье. В целом проблема обеспечения ОАО «Гомельстекло» основными сырьевыми материалами решена, за исключением полевого шпата, поставляемого Вишневогорским горно-обогатительным комбинатом (ГОК, РФ). Данный компонент шихты, хотя и относится к малотоннажным, является дефицитным сырьевым материалом, и поставки его на ОАО «Гомельстекло» по данным администрации ГОКа в ближайшие 2–3 года не могут быть существенно увеличены. Полевошпатовое сырье других поставщиков либо не удовлетворяет

техническим требованиям, либо проигрывает экономически.

Отсюда вытекает необходимость существенного снижения содержания Al_2O_3 в составе листового стекла, источником которого и является полевой шпат. При этом следует считаться со следующими последствиями: повышением склонности к кристаллизации, изменением физико-химических свойств стекла, а также характеристических температур, определяющих режим его варки и формования. Для нейтрализации последствий снижения содержания Al_2O_3 в листовом стекле требуется изменение концентрации других основных оксидов (SiO_2 , Na_2O , CaO), в первую очередь оксида магния, который положительно влияет на устойчивость к кристаллизации, повышает поверхностное натяжение и химическую устойчивость стекла [1].

Результаты исследований и их обсуждение. С учетом вышесказанного было спроектировано 15 составов опытных стекол, в которых снижение содержания Al_2O_3 компенсировалось путем увеличения MgO от 2,7 до 5,3 мас. % при одновременном варьировании концентрации оксидов SiO_2 , CaO , Na_2O .

Свойства синтезированных опытных стекол сопоставлялись с характеристиками стекла промышленного состава ОАО «Гомельстекло» (состав № 1), полученного в тех же условиях.

Проведенная сравнительная визуальная оценка образцов показала, что все стекла удовлетворительно провариваются при максимальной температуре 1520°C, непровар и свиль отсутствуют, в стеклах имеется незначительное количество газообразных включений в виде пузырей диаметром около 0,3–1,5 мм.

При определении свойств опытных стекол особое внимание уделялось кристаллизационной способности. Это обусловлено тем, что кристаллизация – явление крайне нежелательное

при производстве листового стекла. С опасностью кристаллизации следует считаться при студке сваренной стекломассы в выработочном бассейне и головных секциях флоат-ванны. Кристаллизация стекла приводит к массовому браку и не допускается стандартами, регламентирующими качество листового стекла.

Кристаллизационные свойства изучались методом градиентной кристаллизации в интервале температур 645–1100°C (выдержка 1 ч). При этом определялись температуры верхнего и нижнего предела кристаллизации, а также ширина безопасного интервала формования, соответствующая разности температуры начала формования ($T_{\lg\eta=2,5}$) и температуры верхнего предела кристаллизации ($T_{\text{ВПК}}$).

Проведенная оценка кристаллизационной способности (табл. 1) показывает, что наибольшим безопасным интервалом формования обладает состав № 5, за ним по мере уменьшения этого показателя следуют соответственно составы № 15, 2, 14, 1. При переходе к стеклам других составов происходит увеличение $T_{\text{ВПК}}$ вплоть до 1100°C и уменьшение безопасного интервала формования. Установлено, что замещение в со-

ставах стекол Al_2O_3 на MgO до содержания 0,6 мас. % Al_2O_3 не вызывает резкого ухудшения их кристаллизационной способности.

Таким образом, согласно оценке варочных и выработочных характеристик и результатам определения кристаллизационной способности, стекла составов № 2, 5, 14 и 15 являются наиболее пригодными для получения листового флоат-стекла, что обусловило их выбор для проведения дальнейших исследований.

Для определения температурной зависимости вязкости опытных стекол в интервале от 10^2 – 10^{13} Па·с использовали метод М. В. Охотина, а температуру, соответствующую вязкости 10 и 10^{14} Па·с, определяли с помощью уравнения Фулчера – Таммана [2]. Графическая зависимость вязкости опытных стекол от температуры приведена на рис. 1.

Анализ графических зависимостей $\lg\eta = f(T)$ опытных стекол (рис. 1) показывает, что их характер практически идентичен. Наибольшие отклонения наблюдаются лишь в низкотемпературной (500–600°C, рис. 1, а) и высокотемпературной (900–1480°C, рис. 1, в) области зависимости вязкости.

Таблица 1

Оценка кристаллизационной способности опытных стекол

Номер состава	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$T_{\text{ВПК}}, ^\circ\text{C}$	1015	965	—	1080	957	1055	1100	1100	1100	1100	1100	1057	1042	987	949	1073
$T_{\text{НПК}}, ^\circ\text{C}$	906	824	—	844	835	810	868	833	840	850	876	876	884	866	840	905
$\lg\eta = 2,5$	1110	1107	1103	1100	1111	1109	1107	1105	1108	1104	1102	1100	1105	1099	1093	1088
Безопасный интервал формования, $^\circ\text{C}$	95	142	—	20	154	54	7	5	8	4	2	43	63	112	144	15

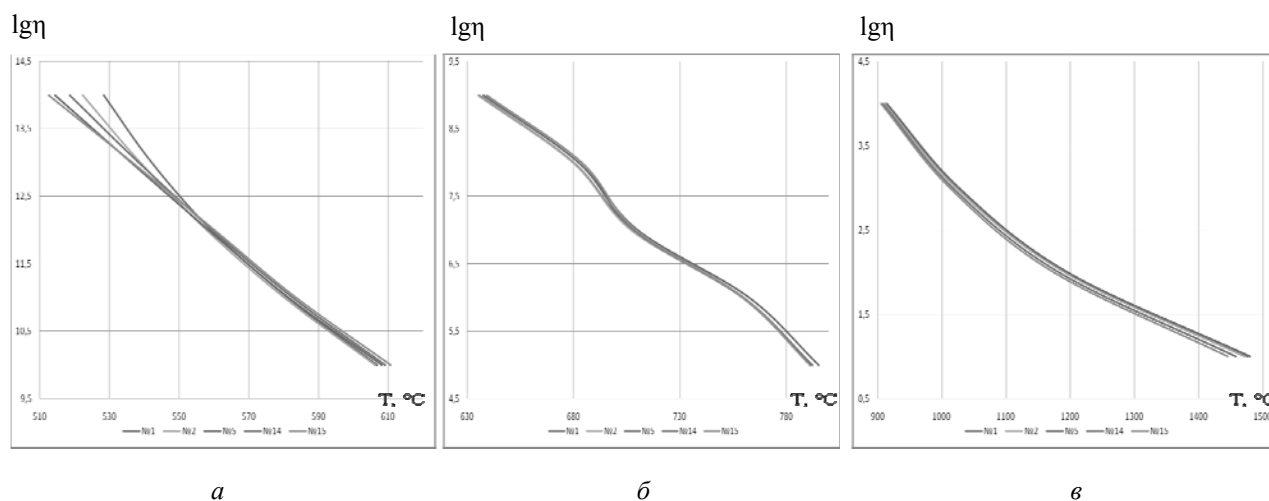


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости опытных стекол в области:
а – низкотемпературной ($\lg\eta = 10$ –14); б – среднетемпературной ($\lg\eta = 5$ –9);
в – высокотемпературной ($\lg\eta = 1$ –4)

Таблица 2

Оценка кристаллизационной способности опытных стекол

Номер состава	Температура варки, °C	Температура формования, °C	Температура Литтлтона, °C	Верхняя температура отжига, °C	Температура стеклования, °C	Нижняя температура отжига, °C
1	1476	1110	729	559	554	535
2	1471	1107	728	558	552	531
5	1480	1111	731	559	552	525
14	1458	1099	729	560	553	528
15	1445	1093	730	560	553	525

На основании кривых вязкости определены значения характеристических температур, важных для технологического процесса производства листового стекла:

- условная температура варки, соответствующая $lg\eta = 10$;
- температура начала формования, отвечающая $lg\eta = 2,5$;
- температура Литтлтона, соответствующая $lg\eta = 6,6$;
- верхняя и нижняя температуры отжига;
- температура стеклования, отвечающая $lg\eta = 12,3$.

Согласно представленным в табл. 2 данным, снижение суммарного содержания SiO_2 и Al_2O_3 путем замещения их на оксиды CaO и MgO вызывает уменьшение температуры варки на $30^\circ C$, что позволит обеспечить экономию топлива при варке, температуры формования – на $17^\circ C$ и нижней температуры отжига – на $10^\circ C$. Остальные характеристические температуры изменяются мало.

Для оценки выработочных характеристик стекол критериями их технологической эффективности часто служат так называемые «технологические индексы», предложенные фирмой Emhart:

- 1) относительная скорость формования (RMS, %). При значениях $RMS > 100\%$ рассматриваемое стекло считается пригодным для формования;
- 2) индекс обрабатываемости WR, °C, определяет температурный интервал формообразования;
- 3) относительная длина стекла WRI, °C, определяет температурный интервал фиксации

формы. Для большинства промышленных составов стекол $WRI > 170^\circ C$;

- 4) индекс кристаллизации стекла DI, °C. При значениях $DI > 0$ можно не считаться с вероятностью кристаллизации стекла в процессе выработки. При $DI < 0$ следует считаться с возможностью кристаллизации стекла в процессе формования.

По результатам расчета (табл. 3) видно, что все пять составов пригодны для высокопроизводительного формования ($RMS > 108\%$), имеют достаточно широкий интервал рабочего состояния (WR изменяется от 364 до $381^\circ C$) и малую склонность к кристаллизации в процессе выработки ($DI > 0$ изменяется от $4,6$ до $9,4^\circ C$).

Из приведенных данных следует, что:

- изменение химического состава листового стекла (снижение содержания Al_2O_3 за счет других оксидов) незначительно уменьшает относительную скорость формования изделий. Наибольшую скорость формования имеет состав стекла № 1, в котором содержание Al_2O_3 и SiO_2 максимально;
- все изучаемые составы имеют достаточно широкий интервал формообразования. Следует отметить, что замещение Al_2O_3 в составе стекла на MgO несколько снижает значения данного параметра;
- температурный интервал фиксации формы (WRI) при замене Al_2O_3 в составе стекла на MgO несколько увеличивается, что обуславливает снижение скорости твердения стекломассы;
- индекс кристаллизации также увеличивается, что указывает на повышение кристаллизационной устойчивости при замещении Al_2O_3 на MgO .

Таблица 3

Технологические индексы опытных стекол

Номер состава	Технологические индексы			
	RMS, %	WR, °C	WRI, °C	DI, °C
1	110	381	175	4,6
2	109	379	176	5,8
5	108	380	179	9,4
14	109	370	176	5,7
15	109	364	176	6,4

Таблица 4

Свойства опытных стекол

Свойства		Номер состава стекла				
		2	5	14	15	1
ТКЛР ($\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$)	экспериментальный	84,7	83,8	87,6	87,8	90,3
	расчетный	91,3	90,6	91,8	92,7	
Плотность стекол, kg/m^3	экспериментальная	2479	2468	2479	2487	2496
	расчетная	2493	2492	2500	2504	
Микротвердость, МПа		5864	5761	5701	5688	5850
Количество 0,01 н. HCl, израсходованной на титрование, мл		0,8	0,9	1,3	0,9	0,8
Гидролитический класс		III	III	III	III	III

Проведены исследования физико-химических свойств выбранных стекол: ТКЛР, плотности, микротвердости, химической устойчивости, согласно которым значения свойств опытных стекол изменяются в небольших пределах и являются характерными для листовых стекол (табл. 4). Следует отметить, что стекла № 2, 5, 14 и 15 соответствуют III гидролитическому классу, однако снижение в составе содержания Al_2O_3 приводит к некоторому уменьшению их гидролитической устойчивости.

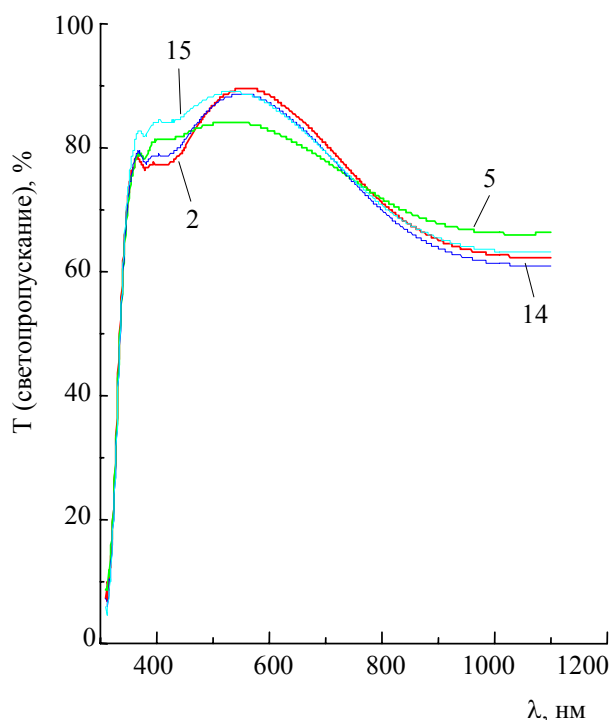


Рис. 2. Светопропускание опытных стекол

Одним из важнейших показателей листовых стекол является коэффициент светопропускания. Результаты его определения представлены на рис. 2.

Анализ графических зависимостей показал, что опытные стекла имеют характерные для

листовых стекол полосы поглощения в видимой (380–420 нм) и ИК-областях спектра (1000–1100 нм), обусловленные присутствием в составах стекол ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , которые обеспечивают окраску листовых стекол.

Наблюдаемые отличия для стекол в ходе зависимости светопропускания в видимой и ИК-области связаны с различным количественным соотношением ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Для стекол составов № 5 и 15 форма кривой светопропускания более пологая в сравнении с таковыми для стекол № 2 и 14.

Данное обстоятельство обусловлено повышением количества ионов Fe^{3+} , которые поглощают в видимой части области спектра, и снижением числа ионов Fe^{2+} , максимум поглощения которых приходится на ИК-область спектра.

Коэффициент пропускания видимого света достигает наибольших значений для стекол № 15 и 2.

Закключение. Таким образом, в результате проведенных исследований кристаллизационной способности, технологических параметров и физико-химических свойств выявлена возможность снижения содержания в составах листовых стекол Al_2O_3 на 25–35% при условии компенсации возникающих негативных последствий путем оптимизации соотношений оксидов (MgO , SiO_2 , Na_2O , CaO). Составы № 2 и 15 по комплексу характеристик в наибольшей степени отвечают требованиям, предъявляемым к флоат-стеклу, что позволяет рекомендовать их для апробации в условиях ОАО «Гомельстекло».

Литература

1. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. — Л.: Химия, 1974. — 350 с.
2. Матвеев, М. А. Расчеты по химии и технологии стекла / М. А. Матвеев, Г. М. Матвеев, Б. Н. Френкель // Справочное пособие. — М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. — 240 с.

Поступила 01.03.2013